

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-211862

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 08-037222

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 31.01.1996

(72)Inventor : TADA TETSUYA
KANAYAMA TOSHIHIKO

(54) PATTERN FORMING MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable fine working of nm order with high resolution and a high aspect ratio by lithography using electron beams by forming thin film of fullerene on a substrate.

SOLUTION: A thin film of fullerene, preferably C60 is formed in 1-100nm thickness on a substrate such as a silicon wafer by a method such as vacuum deposition or sputtering or by coating the top of the substrate with a coating soln. prep'd. by dissolving fullerene in a proper solvent and then drying it. The thin film is irradiated with electron beams in accordance with a prescribed pattern shape and the unirradiated part is dissolved and removed with an org. solvent such as monochlorobenzene. A fine resist pattern of nm order excellent in dry etching resistance is efficiently formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.06.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2860399

[Date of registration] 11.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-11618

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 29.07.1998

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-211862

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5		G 0 3 F 7/038	5 0 5
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-37222

(22)出願日 平成8年(1996)1月31日

特許法第30条第1項適用申請有り 1996年1月1日 発行の「JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOL. 35 NO. 1 A」に発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 多田 哲也

茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術

院産業技術融合領域研究所内

(72)発明者 金山 敏彦

茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術

院産業技術融合領域研究所内

(74)指定代理人 工業技術院産業技術融合領域研究所長

(54)【発明の名称】 パターン形成材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 電子線を用いたリソグラフィー法により、高解像度で、かつナノメートル・オーダーのアスペクト比の高い微細加工が可能な新規な電子線感応性パターン形成材料、及びこの材料を用いて、原画に忠実なナノメートル・オーダーの耐ドライエッチング性に優れた微細レジストパターンを効率よく形成する方法を提供する。

【解決手段】 基板上にフラーレン薄膜層を設けて成る電子線感応性パターン形成材料、及び該フラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて非照射部分を溶解除去することにより、レジストパターンを形成する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にフラーレン薄膜層を設けたことを特徴とする電子線感応性パターン形成材料。

【請求項2】 フラーレン薄膜層がC₆₀。フラーレン薄膜層である請求項1記載のパターン形成材料。

【請求項3】 基板上に設けられたフラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて非照射部分を溶解除去することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 フラーレン薄膜層がC₆₀。フラーレン薄膜層である請求項3記載のパターン形成方法。

【請求項5】 有機溶剤がモノクロロベンゼンである請求項3又は4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な電子線感応性パターン形成材料及びパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、電子線を用いたリソグラフィー法により、高解像度で、かつナノメートル・オーダーのアスペクト比の高い微細加工が可能なパターン形成材料、及びこの材料を用いて、原画に忠実なナノメートル・オーダーの微細レジストパターンを効率よく形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体素子などの製造プロセスにおいては、ホトレジストを用いたリソグラフィー法による微細加工がなされている。これは、シリコンウエーハなどの基板上にホトレジストの薄膜を形成し、これに活性光線を照射して画像形成処理したのち、現像処理して得られたレジストパターンをマスクとして、基板をエッチングする方法である。

【0003】近年、半導体素子の高集積化度が急速に高まり、高い精度の微細加工が要求されるようになってきた。それに伴い、照射に用いられる活性光線も電子線、エキシマレーザー、X線などが使用され始めている。

【0004】電子線に感応するネガ型電子線レジストとしては、一般にノボラック系の有機高分子電子線レジストなどが使用されている。しかしながら、このネガ型有機高分子電子線レジストにおいては、電子線照射により、レジストに用いている有機高分子化合物が架橋し、照射部分が現像液に不溶化するという原理によって、パターンが形成されるため、この高分子化合物の分子サイズより小さいパターンの形成はできない。この高分子化合物の分子サイズは、通常10nm程度であり、分解能も数10nm以上になり、近年のナノメートル・オーダーの微細加工においては、解像度のより高いレジストの開発が望まれていた。

【0005】一方、従来のネガ型有機高分子電子線レジストは、耐ドライエッチング性も不十分なため、10n

mオーダー程度の微細なエッチング加工を行う場合には、リフトオフやエッチングにより他のドライエッチング耐性を有する材料に転写するという煩雑な方法を用いなければ、アスペクト比の高い微細パターンの加工ができないという欠点があった。

【0006】ところで、近年、炭素原子60個から成るサッカーボール型の分子C₆₀。に代表される中空構造の新しい炭素物質「フラーレン」が見出され、その物性や機能を追及する研究が活発化している。そして、このフラーレンの多彩な性質が次々と見つかり、エレクトロニクス分野をはじめ、機能性プラスチック材料、触媒、医薬などへの応用がはかられていたが、これを電子線レジストに用いることは全く行われていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子線を用いたリソグラフィー法により、高解像度で、かつナノメートル・オーダーのアスペクト比の高い微細加工が可能な新規なパターン形成材料、及びこの材料を用いてナノメートル・オーダーの耐ドライエッチング性に優れた微細レジストパターンを効率よく形成する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来のレジスト材料に代わるべき、解像度の高いパターン形成材料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、C₆₀。やC₇₀。のフラーレンは、有機溶剤に可溶であるが、これに電子線を照射するとグラファイト化して有機溶剤に不溶になるという性質を有すること、したがってこの性質を利用すれば電子線感応性のレジストが得られ、しかもフラーレンの分子サイズは1nm以下と非常に小さいので高い解像力が期待できることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明は、基板上にフラーレン薄膜層を設けたことを特徴とする電子線感応性パターン形成材料、及び、基板上に設けられたフラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて非照射部分を溶解除去することを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の電子線感応性パターン形成材料における基板については特に制限はなく、従来リソグラフィー法による微細パターン形成において慣用されているもの、例えばシリコンウエーハをはじめ、窒化ケイ素、ガリウム・ヒ素、アルミニウム、インジウム、チタン酸化物などの被膜を有するものを用いることができる。

【0011】また、この基板上に設けられるフラーレン薄膜層の材料であるフラーレンには、例えば炭素原子60個から成るサッカーボール型のC₆₀。、炭素原子70個

から成るラグビーボール型のC₆₀、あるいは超極細の筒型の炭素物質であるカーボンナノチューブなどが知られているが、これらの中で、実用性の面から特にC₆₀が好適である。

【0012】基板上にフラーレン薄膜層を設けるには、慣用の膜形成法、例えば真空蒸着法やスパッタリング法、あるいは、フラーレンを適当な溶媒に溶解して塗布液を調製し、これをスピナーなどで基板上に塗布し、乾燥させる方法などを用いることができる。このフラーレン薄膜層の厚さは、通常1~100nmの範囲で選ば

れる。
【0013】本発明のパターン形成方法においては、このようにして基板上に設けられたフラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射する。この場合、電子線の照射量は、現像液として使用する有機溶剤の種類により異なり、一概に定めることはできないが、通常20keVの電子線では $1 \times 10^{-3} \text{C/cm}^2$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{C/cm}^2$ 以上である。その上限は特に制限はないが、実用上 10^2C/cm^2 、好ましくは 10C/cm^2 程度である。

【0014】このようにして、電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて現像処理する。この有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、メチレンジクロリド、エチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素などの脂肪族ハロゲン化炭化水素、モノクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよいが、現像処理後の未露光部分の残滓が少なく、かつコントラストが良好であるなどの点からモノクロロベンゼン単独が特に好適である。

【0015】フラーレン薄膜層は、電子線の照射を受けると照射部分がグラファイト化するので、前記有機溶剤に対する溶解度が著しく低下する。したがって、この有機溶剤を用いて現像処理すれば、非照射部分が選択的に溶解除去され、照射部分のみが残り、原画に忠実なレジストパターンが形成される。現像処理は、通常従来慣用されている浸せき法によって行われるが、そのほかブラッシュアウト法や吹き付け法なども用いることができ

る。
【0016】このようにして形成されたレジストパターンは、グラファイト化しているため、イオン照射に対するスパッタ率が低い上、塩素やフッ素を含むプラズマに対しても化学的耐性が高く、耐ドライエッチング性に優れていることから、このレジストパターンをマスクとして、基板を高精度にエッチング加工することができる。基板のエッチング処理としては、ドライエッチング処理が好ましく用いられ、特に電子サイクロトロン共鳴型

(ECR)エッチング装置を使用するドライエッチング

処理が好適である。このようにして、アスペクト比の高い微細パターンが高解像度で、かつ容易に形成される。

【0017】

【発明の効果】本発明の電子線感応性パターン形成材料は、電子線感応層としてフラーレン薄膜層を設けたものであって、これを用いることにより、高感度で、かつナノメートル・オーダーのアスペクト比の高い繊細加工が可能となる。また、本発明のパターン形成方法によると、原画に忠実なナノメートル・オーダーの耐ドライエッチング性に優れた微細レジストパターンを効率よく形成することができる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0019】実施例1

C₆₀フラーレン(純度99%)粉末を、 10^{-4}Pa 真空中において500~700℃に加熱して、シリコン基板上に5分間で70nmの厚さに蒸着し、フラーレン薄膜層を形成した。次いで、この薄膜層に、20keVの電子線を0.024C/cm²及び0.012C/cm²の量でそれぞれ照射したのち、モノクロロベンゼンに浸せきして現像処理し、次いでイソプロピルアルコールでリンス処理した。

【0020】図1は、各電子線照射量及び未照射試料における現像処理時間と残膜厚との関係を示すグラフである。図1から明らかなように、C₆₀フラーレン薄膜層に電子線を照射すると、モノクロロベンゼンにおける溶解速度が遅くなることが分かる。この例では、モノクロロベンゼンに10秒間浸せきすれば、電子線を照射しない部分のみを選択的に除去し、照射部分を残すことができる。

【0021】実施例2

実施例1と同様にして、シリコン基板上に厚さ70nmのC₆₀フラーレン薄膜層を形成した。次いで、この薄膜層に、20keVの電子線を0~0.1C/cm²の範囲で所定量照射したのち、モノクロロベンゼンで1分間現像処理し、次いでイソプロピルアルコールで10秒間リンス処理した。また、同様にして、モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールとの重量比1:4の混合溶剤で7分間現像処理後、イソプロピルアルコールで10秒間リンス処理した。

【0022】図2は、各現像液を用いた場合の電子線(20keV)照射量と残膜厚との関係を示すグラフである。図2から明らかなように、モノクロロベンゼンで1分間現像処理した場合は $1 \times 10^{-2} \text{C/cm}^2$ の感度をもつ。一方、モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールとの混合溶剤で7分間現像処理した場合は $5 \times 10^{-3} \text{C/cm}^2$ の感度を持ち、前者よりも感度は良くなっているが、コントラストは、前者の現像液を用いた方

がよい。

【0023】実施例3

実施例1と同様にして、シリコン基板上に厚さ70nmのC₆₀フラーレン薄膜層を形成したのち、この薄膜層に、20keVの電子線を0.01C/cm²照射した。次いで、これをトルエン及びモノクロロベンゼンを用い、それぞれ1分間現像処理し、両者を比較したところ、未照射部分の残滓がトルエンで現像処理した場合の方が多く、モノクロロベンゼンの方が現像液として優れていることが分かった。

【0024】実施例4

C₆₀フラーレンをモノクロロベンゼンに溶解して塗布液を調製し、シリコン基板上にスピンコートにより塗布乾燥して、膜厚約5nmのフラーレン薄膜層を形成した。次いで、この薄膜層に、20keVの電子線を0.02C/cm²照射したのち、モノクロロベンゼンで1分間現像処理し、イソプロピルアルコールで1分間リンス処理したところ、照射部分のみが溶解されずに残った。

【0025】実施例5

実施例1と同様にして、シリコン基板上に厚さ70nmのC₆₀フラーレン薄膜層を形成したのち、この薄膜層に20keVの電子線を用い、 2×10^{-2} C/cm²の照射量で20nmのドットパターンの列を描画した。次いで、モノクロロベンゼンで1分間現像処理後、イソプロピルアルコールで10秒間リンス処理したところ、直径20nmのドットの列から成るレジストパターンが形成された。

【0026】次に、この試料を電子サイクロトロン共鳴型(ECR)エッチング装置内に入れ、上記レジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理(試料温度-130℃、エッチングガスSF₆、 1×10^{-4} torr、マイクロ波:2.45GHz、250W、試料に13.56MHzの高周波5Wを印加)を1分間行った。*

*この結果、直径20nm、高さ160nmの高アスペクト比のシリコン柱が形成された。

【0027】実施例6

ドライエッチング耐性を調べるために、実施例1と同様にして、シリコン基板上に厚さ70nmのC₆₀フラーレン薄膜層を形成したのち、この薄膜層に20keVの電子線を 2×10^{-2} C/cm²照射し、モノクロロベンゼンで1分間現像処理した。

【0028】一方、比較のために、ノボラック系のレジストの一つであるSAL601(シップレイ社製)を、シリコン基板上にスピンコートにより塗布乾燥して、厚さ300nmのレジスト層を形成したのち、これに20keVの電子線を25μC/cm²照射し、現像処理したものを用意した。

【0029】次に、それぞれをECRエッチング装置の中に入れ、ドライエッチング処理(エッチング条件:室温、エッチングガスSF₆、 1×10^{-4} torr、マイクロ波:2.45GHz、250W、試料に13.56MHzの高周波5Wを印加)を行った。

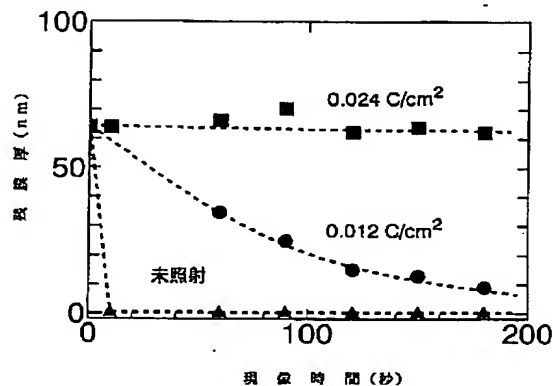
【0030】その結果、シリコンのC₆₀に対するエッチング速度の比は10倍以上であるのに対し、SALに対するエッチング速度の比は4倍であった。すなわち、C₆₀はSALに比べて2倍以上のドライエッチング耐性を有することが分かる。このことは、本発明のパターン形成材料を用いれば、高アスペクト比の微細パターンを形成しうることを示す。

【図面の簡単な説明】

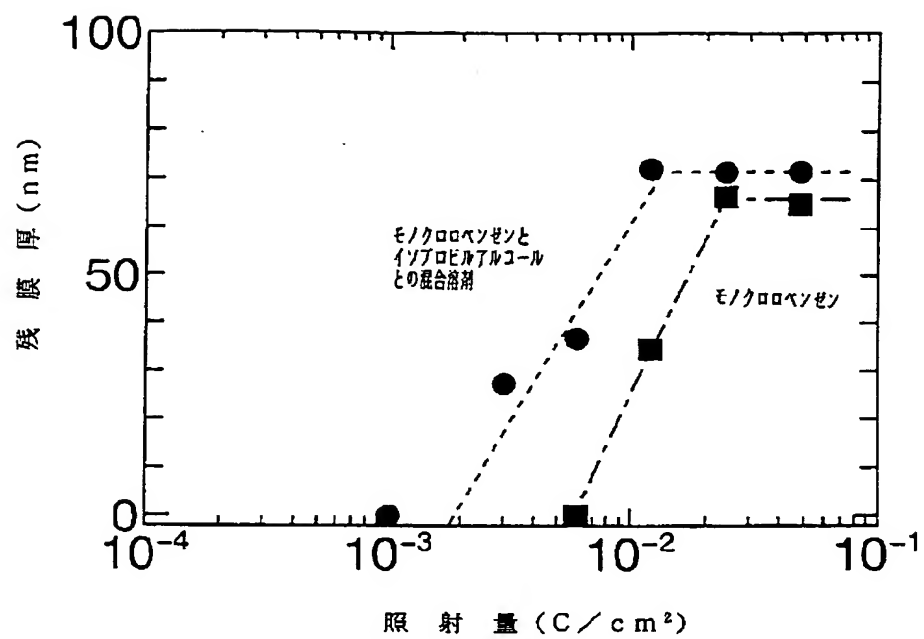
【図1】 実施例1において、各電子線照射量及び未照射試料における現像処理時間と残膜厚との関係を示すグラフ。

【図2】 実施例2において、各現像液を用いた場合の電子線照射量と残膜厚との関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.